

(19) [Issuing Country] Japanese Patent Office (JP)

(12) PUBLICATION OF UNEXAMINED PATENT APPLICATION (A)

(11) [Publication Number] Patent Application Publication No. Hei 7-161376

(43) [Publication Date] June 23, 1995 (Heisei 7)

(54) [Title of the Invention] Sealed Alkaline Zinc Storage Battery

(51) [Int. Cl.<sup>6</sup>]

H01M 10/26

4/62 C

10/28 Z

[Request for examination] Not filed

[Number of claims] 4

[Application type] FD

[Number of pages] 4

(21) [Application number] Patent Application No. Hei 5-341674

(22) [Date of filing] December 10, 1993 (Heisei 5)

(71) Applicant

[Identification number] 000006688

[Name or appellation] YUASA CORP

[Address or domicile] 6-6 Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

(71) [Applicant]

[Identification number] 000164438

[Name or appellation] KYUSHU ELECTRIC POWER CO INC

[Address or domicile] 2-1-82 Watanabe-dori, Chuo-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken

(72) [Inventor]

[Name] Kazuya OKABE

[Address or domicile] c/o K.K. Yuasa Corporation, 6-6 Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

(72) [Inventor]

[Name] Toshiyuki ONDA

[Address or domicile] c/o K.K. Yuasa Corporation, 6-6 Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

(72) [Inventor]

[Name] Kenkichi FUJII

[Address or domicile] c/o K.K. Yuasa Corporation, 6-6 Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

(72) [Inventor]

[Name] Mitsuo YAMANE

[Address or domicile] c/o K.K. Yuasa Corporation, 6-6 Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka-fu

(72) [Inventor]

[Name] Noriko MATOBA

[Address or domicile] c/o K.K Nado institute, 2-6-1 Nishi Nagasu-cho, Amagasaki-shi,  
Hyogo-ken

(72) [Inventor]

[Name] Sanehiro NAKAJIMA

[Address or domicile] c/o K.K Nado institute, 2-6-1 Nishi Nagasu-cho, Amagasaki-shi,  
Hyogo-ken

(72) [Inventor]

[Name] Katsutoshi RIKIHISA

[Address or domicile] c/o K.K Kyushu Electric Power, 2-1-82, Watanabe-dori, Chuo-ku,  
Fukuoka-shi, Fukuoka-ken

[Name] Kazuyuki ADACHI

[Address or domicile] c/o K.K Kyushu Electric Power, 2-1-82, Watanabe-dori, Chuo-ku,  
Fukuoka-shi, Fukuoka-ken

(74) [Agent]

[Patent Attorney]

[Name or Title] Akira WADA

(57) Abstract

[Purpose] To obtain a sealed alkaline zinc storage battery in which dendritic growth of zinc can be suppressed during charging, and whose charge and discharge cycle life can be extended.

[Constitution] Crystal growth of zinc metal, which has a tendency to grow as dendrites, is suppressed by surrounding the zinc metal crystals with sucrose fatty acid ester added to the electrode group.

[Effects] Since the zinc metal crystals, which have a tendency to grow as dendrites, are surrounded, dendritic growth of the crystals can be suppressed during charging and the charge and discharge cycle life can be extended.

[Scope of Claims]

[Claim 1] A sealed alkaline zinc storage battery formed by an electrode group comprising; a zinc negative electrode having zinc oxide and zinc metal as its main components, a positive electrode, a liquid storage layer and a separator inserted between said zinc negative electrode and positive electrode, and an electrolyte impregnating the liquid storage layer and the separator, integrated in a stack, wherein sucrose fatty acid ester is added to said electrode group.

[Claim 2] A sealed alkaline zinc storage battery according to claim 1, wherein the sucrose fatty acid ester is added to the electrolyte.

[Claim 3] A sealed alkaline zinc storage battery according to claim 1, wherein the sucrose fatty acid ester is added to the zinc negative electrode.

[Claim 4] A sealed alkaline zinc storage battery according to claim 1, wherein the sucrose fatty acid ester is added to the liquid storage layer.

#### [Brief Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] The present invention relates to a sealed alkaline zinc storage battery. In particular, it relates to a sealed alkaline zinc storage battery in which dendritic growth of zinc can be suppressed during charging.

[0002]

[Prior Art] In recent years, demand for rechargeable secondary batteries has been increasing due to the widespread use of portable type and cordless type electronic equipment.

[0003]

For such secondary batteries, as the equipment has become smaller and lighter, attention has been given to ones that have high energy density and easy maintenance. In particular, attention has been given to a sealed nickel-zinc storage battery.

[0004]

The zinc negative electrode in the above described sealed nickel-zinc storage battery has a problem in that since the solubility of zinc is high, dendrites of the zinc grow during charging, causing a penetrative short circuit of the separator, which causes the charge and discharge cycle life to be reduced.

[0005]

Conventionally, a method has been proposed in which a micro-porous polyethylene membrane to which hydrophilic treatment has been applied is used as a separator in order to prevent such dendrites from occurring, and attempts have been made to achieve good zinc oxide ion mobility by applying hydrophilic treatment, and to achieve good oxygen gas mobility through micropores.

[0006]

[Problems that the Invention is to Solve] In the conventional sealed nickel-zinc storage battery as described above, oxygen gas mobility through the micropores is good. However, there is a case in which zinc is deposited in the micropores, growing as dendrites, resulting in a short-circuit. Therefore, the occurrence of dendrites has not been prevented completely.

[0007]

[Means of Solving the Problem] In order to solve the above problem, the present invention is a sealed alkaline storage battery formed by an electrode group comprising; a zinc negative electrode having zinc oxide and zinc metal as its main components, a positive electrode, a liquid storage layer and a separator inserted between the zinc negative electrode and the positive electrode, and an electrolyte impregnating the liquid storage layer and the separator, integrated in a stack, wherein sucrose fatty acid ester is added to the electrode group.

[0008]

[Effect] Accordingly, in the present invention, since zinc metal crystals, which have a tendency to grow as dendrites, are surrounded by sucrose fatty acid ester, the growth of the crystals can be suppressed.

[0009]

[Example] Hereunder is a detailed description of the present invention using an example of a sealed nickel-zinc storage battery.

[0010]

For a sucrose fatty acid ester to be added to electrode group of the above sealed nickel-zinc storage battery, sucrose stearate ester, sucrose palmitate ester, sucrose oleate ester, sucrose lauric acid ester, sucrose behenic acid ester, or sucrose erucic acid ester is suitable.

[0011]

For a sealed nickel-zinc storage battery to which the above-described sucrose fatty acid ester is added, one with a capacity of 7Ah was produced by preparing four sheets of zinc negative electrode, with a thickness of 1mm and a density of 2.5 to 3.0g/cm<sup>3</sup>, by mixing a negative electrode active material made of zinc oxide power at 80 percent by weight and zinc metal power at 20 percent by weight with polytetrafluoroethylene as a binder, and three sheets of sintered type nickel positive electrode, then inserting liquid storage layers made of non-woven fabric made of polypropylene, and separators made of microporous polypropylene film, between the zinc negative electrodes and the nickel positive electrodes, and impregnating the liquid storage layers and the separators with potassium hydroxide solution, whose specific gravity is 1.10 to 1.35 when lithium hydroxide is added, as an electrolyte.

[0012]

Next, the above-described sucrose fatty acid ester was added to the electrolyte of the sealed nickel-zinc storage battery while varying the Hydrophilic-Lipophilic Balance (referred to hereunder as the HLB value), which is an index of the water solubility of a surface active agent. Then after charging at 0.1C in an atmosphere at 25°C for 10.5 hours, it was discharged at 1C until the voltage reached 1V/cell, and the initial capacity was then examined. The results are shown in Table 1.

[0013]

[Table 1]

Category	HLB Value	Initial Capacity (%)
Sucrose Stearate Ester	1	100
	2	100
	3	100
	5	100
	7	100
	9	100
	11	100
	15	100
	16	100
Sucrose Palmitate Ester	1	100

	15	100
	16	100
Sucrose Oleate Ester	1	100
	2	100
	15	100
Sucrose Lauric Acid Ester	1	100
	5	100
	15	100
	16	100
Sucrose Behenic Acid Ester	3	100
Sucrose Erucic Acid Ester	1	100
	2	100

[0014]

Table 1 shows that however the HLB value is varied, the initial capacity is 100% with any sucrose fatty acid ester.

[0015]

Next, the above-described sucrose fatty acid ester was added to the electrolyte, the zinc negative electrode, and the liquid storage layer of the sealed nickel-zinc storage battery, while varying the Hydrophilic-Lipophilic Balance (referred to hereunder as the HLB value), which is an index of the water solubility of a surface active agent, a charge and discharge cycle test was performed in which it was charged at 0.3C in an atmosphere at 60°C, and afterwards discharged at 1C, and the number of cycles for the discharge capacity to drop to 4.2Ah was examined. The results are shown in Table 2.

[0016]

[Table 2]

Category	HLB Value	Zinc Negative Electrode (Cycles)	Liquid Storage Layer (Cycles)	Electrolyte (Cycles)
Sucrose Stearate Ester	1	30	40	20
	2	30	40	20
	3	50	50	30
	5	80	80	30

	7	80	80	40
	9	75	90	40
	11	90	90	40
	15	95	90	50
	16	100	95	50
Sucrose Palmitate Ester	1	30	20	20
	15	90	90	50
	16	90	90	50
Sucrose Oleate Ester	1	70	60	30
	2	80	60	30
	15	110	100	50
Sucrose Lauric Acid Ester	1	60	60	25
	5	90	90	30
	15	100	90	50
	16	120	100	55
Sucrose Behenic Acid Ester	3	70	70	40
Sucrose Erucic Acid Ester	1	80	80	30
	2	70	80	40

[0017]

Table 2 shows that whichever sucrose fatty acid ester is added to the electrolyte, since the solubility is low, a sufficient effect is not obtained in terms of an improvement in the number of cycles. However, when it is added to the zinc negative electrodes or the liquid storage layers, the number of cycles can be improved considerably. This is caused by the fact that a greater amount can be added to the zinc negative electrodes or the liquid storage layers than to the electrolyte, and even a decrease due to decomposition has little effect. Furthermore, it shows that when the HLB value reaches less than or equal to 2, the cycle characteristics drop.

[0018]

Next, regarding the sealed nickel-zinc storage battery that obtained the highest number of cycles, wherein sucrose lauric acid ester, whose HLB value is 16, was added to

the zinc negative electrodes, a discharge cycle test to discharge at 1C was performed after charging it at 0.1C in an atmosphere at 25°C, and when the number of cycles for the discharge capacity to drop to 4.2Ah was examined, it had become 500 cycles.

Furthermore, regarding a conventional battery to which nothing was added, when the same discharge cycle test was performed to examine the number of cycles, it was 300 cycles.

[0019]

The above example relates to a sealed nickel-zinc storage battery. However, the above example can also be applied to a sealed alkaline zinc storage battery in which positive electrodes other than nickel electrodes are used.

[0020]

[Effects of the Invention] As described above, a sealed alkaline zinc storage battery of the present invention can reduce the drop in the initial capacity, thus enabling the charge and discharge cycle life to be extended.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-161376

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示場所
H 0 1 M 10/26				
4/62	C			
10/28	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-341674	(71) 出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市城西町6番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月10日	(71) 出願人	000164438 九州電力株式会社 福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号
		(72) 発明者	岡部 一弥 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内
		(72) 発明者	堀田 敏之 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内
		(74) 代理人	弁理士 和田 昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉形アルカリ亜鉛蓄電池

(57) 【要約】

【目的】 充電時に亜鉛のデンドライトの成長が抑制でき、充放電サイクル寿命の向上が図れる密閉形アルカリ亜鉛蓄電池を得る。

【構成】 極群内に添加するシヨ糖脂肪酸エステルによってデンドライト成長しようとする金属亜鉛の結晶を包囲して該結晶の成長を抑制する。

【効果】 デンドライト成長しようとする金属亜鉛の結晶が包囲されるので、充電時に該結晶のデンドライト成長を抑制することができ、充放電サイクル寿命の向上を図ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化亜鉛および金属亜鉛を主成分とする亜鉛負極と、正極と、前記亜鉛負極と正極との間に介挿された保液層およびセパレータと、この保液層およびセパレータに含浸された電解液とを有する極群を積層してなる密閉形アルカリ亜鉛蓄電池において、前記極群内にショ糖脂肪酸エステルを添加したことを特徴とする密閉形アルカリ亜鉛蓄電池。

【請求項2】 ショ糖脂肪酸エステルは、電解液中に添加されていることを特徴とする請求項第1項記載の密閉形アルカリ亜鉛蓄電池。

【請求項3】 ショ糖脂肪酸エステルは、亜鉛負極中に添加されていることを特徴とする請求項第1項記載の密閉形アルカリ亜鉛蓄電池。

【請求項4】 ショ糖脂肪酸エステルは、保液層中に添加されていることを特徴とする請求項第1項記載の密閉形アルカリ亜鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、密閉形アルカリ亜鉛蓄電池に関するもので、さらに詳しく言えば、充電時に亜鉛のデンドライトが成長するのを抑制できる密閉形アルカリ亜鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポータブルタイプやコードレスタイプのエレクトロニクス機器の普及により、再充電可能な二次電池の需要が高まってきている。

【0003】 このような二次電池は、機器の小型化、軽量化に伴ってエネルギー密度が高く、メンテナンスが容易であるものが注目され、特に密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池が注目されている。

【0004】 上記した密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池における亜鉛負極は、亜鉛の溶解度が高いために充電時に亜鉛のデンドライトが成長してセパレータの貫通ショートを起こすという問題があり、充放電サイクル寿命が短くなる原因になっていた。

【0005】 従来は、このようなデンドライトの発生を防止するため、親水化処理を施した微孔性ポリエチレン膜をセパレータとして用いることが提案され、親水化処理を施したことによって亜鉛酸イオンの移動を良好にし、微孔を通して酸素ガスの移動を良好にしようという試みがなされてきた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来の密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池は、微孔を通して酸素ガスの移動は良好に行われるが、微孔に亜鉛が析出してデンドライトを成長させて短絡に至る場合があり、デンドライトの

発生を完全に防止するには至っていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明は、酸化亜鉛および金属亜鉛を主成分とする亜鉛負極と、正極と、前記亜鉛負極と正極との間に介挿された保液層およびセパレータと、この保液層およびセパレータに含浸された電解液とを有する極群を積層してなる密閉形アルカリ亜鉛蓄電池において、前記極群内にショ糖脂肪酸エステルを添加したことを特徴とするものである。

【0008】

【作用】 従って、本発明は、ショ糖脂肪酸エステルによってデンドライト成長しようとする金属亜鉛の結晶が包囲されるので、該結晶の成長を抑制することができる。

【0009】

【実施例】 以下本発明の詳細を密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池の実施例により説明する。

【0010】 上記した密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池の極群内に添加するショ糖脂肪酸エステルとしては、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル、ショ糖ベヘニン酸エステル、ショ糖エルカ酸エステルがよい。

【0011】 そして、上記したショ糖脂肪酸エステルを添加するための密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池として、酸化亜鉛粉末が80重量%と金属亜鉛粉末が20重量%とからなる負極活物質にバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンを混合して厚みが1mm、密度が2.5~3.0g/cm<sup>3</sup>とした亜鉛負極4枚と、シンター式のニッケル正極3枚とを準備し、前記亜鉛負極とニッケル正極との間にポリプロピレン製不織布からなる保液層および微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータを介挿するとともに、前記保液層およびセパレータに水酸化リチウムを添加した比重が1.10~1.35の水酸化カリウム水溶液を電解液として含浸させて7Ahの容量のものを製作した。

【0012】 次に、上記した密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池の電解液中に界面活性剤の水溶性の指標である Hydrophilic-Lipophilic Balance (以下HLB値という)を種々変化させて上記したショ糖脂肪酸エステルを添加し、25℃雰囲気下において0.1Cで10.5時間充電した後、1Cで電圧が1V/セルになるまで放電した時の初期容量を調査し、その結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

種 別	HLB値	初期容量 (%)
シ ョ 糖 ステ ア リ ン 酸 エ ス テ ル	1	100
	2	100
	3	100
	5	100
	7	100
	8	100
	11	100
	15	100
	16	100
シ ョ 糖 パ ル ミ チ ン 酸 エ ス テ ル	1	100
	15	100
	16	100
シ ョ 糖 オ レ イ ン 酸 エ ス テ ル	1	100
	2	100
	15	100
シ ョ 糖 ラ ウ リ ン 酸 エ ス テ ル	1	100
	5	100
	15	100
	16	100
シ ョ 糖 ベ ヘ ニ ン 酸 エ ス テ ル	3	100
シ ョ 糖 エ ル カ 酸 エ ス テ ル	1	100
	2	100

【0014】表1から、いずれのショ糖脂肪酸エステルでも、そのHLB値をどのように変化させても、初期容量は100%であることがわかる。

【0015】次に、上記した密閉形ニッケル—亜鉛蓄電池の電解液中、亜鉛負極中および保液層中に界面活性剤の水溶性の指標であるHydrophilic-Lipophilic-Balance（以下HLB値とい

う）を種々変化させて上記したショ糖脂肪酸エステルを添加し、60℃雰囲気下において0.3Cで充電した後、1Cで放電する充放電サイクル試験を行い、放電容量が4.2Ahまで低下した時のサイクル数を調査し、その結果を表2に示す。

【0016】

【表2】

種 別	H L B 値	重 鉛 負 極 (サイクル)	保 液 層 (サイクル)	電 解 液 (サイクル)
シ ョ 糖 ステ ア リ ン 酸 エ ス テ ル	1	30	40	20
	2	30	40	20
	3	50	50	30
	5	80	80	30
	7	80	80	40
	9	75	90	40
	11	90	90	40
	15	95	90	50
	16	100	95	50
シ ョ 糖 パ ル ミ チ ン 酸 エ ス テ ル	1	30	20	20
	15	90	90	50
	16	90	90	50
シ ョ 糖 オ レ イ ン 酸 エ ス テ ル	1	70	60	30
	2	80	60	30
	15	110	100	50
シ ョ 糖 ラ ウ リ ン 酸 エ ス テ ル	1	60	60	25
	5	90	90	30
	15	100	90	50
	16	120	100	55
シ ョ 糖 ベ ヘ ニ ン 酸 エ ス テ ル	3	70	70	40
シ ョ 糖 エ ル カ 酸 エ ス テ ル	1	80	80	30
	2	70	80	40

【0017】表2から、いずれのショ糖脂肪酸エステルを電解液中に添加しても、その溶解度が小さいためにサイクル数の向上の点で十分な効果が得られていないが、亜鉛負極中または保液層中に添加すると、サイクル数を大きく向上させることができる。このことは、亜鉛負極中または保液層中の方が電解液中より添加量を多くすることができ、分解によって減少してもその影響が少ないことにも起因する。また、HLB値が2以下になると、サイクル特性が低下することがわかる。

【0018】次に、上記した密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池のうち、最もサイクル数が大きくなった、HLB値が16のショ糖ラウリン酸エステルを亜鉛負極中に添加したもののについて、25℃雰囲気下において0.1Cで充電した後、1Cで放電する充放電サイクル試験を行い、

放電容量が4.2Ahまで低下した時のサイクル数を調査したところ、500サイクルになった。また、何も添加していない従来電池について、同じ充放電サイクル試験を行ってサイクル数を調査したところ、300サイクルであった。

【0019】上記実施例は、密閉形ニッケル-亜鉛蓄電池に関するものであるが、ニッケル正極以外の他の正極を用いた密閉形アルカリ亜鉛蓄電池についても、上記実施例と同様に適用することができる。

【0020】

【発明の効果】上記した如く、本発明の密閉形アルカリ亜鉛蓄電池は、初期容量の低下を小さくし、充放電サイクル寿命の向上を図ることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 健吉  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社エ  
アサコーポレーション内
- (72)発明者 山根 三男  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社エ  
アサコーポレーション内
- (72)発明者 的場 典子  
兵庫県尼崎市西長洲町二丁目6番1号 株  
式会社ナード研究所内

- (72)発明者 中島 修弘  
兵庫県尼崎市西長洲町二丁目6番1号 株  
式会社ナード研究所内
- (72)発明者 力久 勝利  
福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目1番82号  
九州電力株式会社内
- (72)発明者 足立 和之  
福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目1番82号  
九州電力株式会社内